

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 08 608 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 07 D 311/30  
A 61 K 7/42  
A 61 K 7/06

②1 Aktenzeichen: 195 08 608.2  
②2 Anmeldetag: 10. 3. 95  
④3 Offenlegungstag: 28. 9. 95

DE 195 08 608 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1  
23.03.94 DE 44 09 977.0

⑦1 Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:  
Martin, Roland, Dr., 69469 Weinheim, DE; Emmert,  
Ralf, Dr., 64807 Dieburg, DE; Kurz, Thekla, Dr., 64846  
Groß-Zimmern, DE; Bauer, Gerd, Dr., 63801  
Klein-Ostheim, DE; Heywang, Ulrich, Dr., 64289  
Darmstadt, DE

⑤4 Lichtbeständiges kosmetisches Mittel

⑤7 Die Erfindung betrifft ein lichtbeständiges kosmetisches Mittel zum Schutz vor UV-Strahlen der Wellenlänge zwischen 280 und 400 nm, welches mindestens ein Tetraalkylquercetin, in einem kosmetisch annehmbaren Medium auf Ölbasis enthält, sowie neue Tetraalkylquercetine.

DE 195 08 608 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 039/583

10/31

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein lichtbeständiges kosmetisches Mittel zum Schutz vor UV-Strahlen der Wellenlänge zwischen 280 und 400 nm, welches mindestens ein Tetraalkylquercetin, in einem kosmetisch annehmbaren Medium auf Ölbasis enthält, sowie neue Tetraalkylquercetine.

Bekanntlich reagiert die Haut empfindlich auf Sonnenstrahlen, welche einen gewöhnlichen Sonnenbrand oder ein Erythem, aber auch mehr oder weniger ausgeprägte Verbrennungen hervorrufen können.

Sonnenstrahlen haben aber auch andere negative Wirkungen: sie bewirken, daß die Haut ihre Elastizität verliert und sich Falten bilden und führen somit zu einer frühzeitigen Alterung. Manchmal kann man auch Dermatosen beobachten. Im extremen Fall kommt es bei manchen Menschen zum Auftreten von Hautkrebs.

Es ist auch wünschenswert, Haare gegen photochemische Schäden zu schützen, um Veränderungen von Farbnuancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern.

Es ist bekannt, daß die in kosmetischen Präparaten enthaltenen Komponenten nicht immer genügend lichtstabil sind und sich unter der Einwirkung von Lichtstrahlen zersetzen.

Bekanntlich wird der gefährlichste Teil der Sonnenstrahlen von den ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von weniger als 400 nm gebildet. Bekannt ist auch, daß durch das Vorhandensein der Ozonschicht der Erdatmosphäre, die einen Teil der Sonnenstrahlung absorbiert, die untere Grenze der ultravioletten Strahlen, welche die Erdoberfläche erreichen, bei ca. 280 nm liegt.

Es erscheint somit wünschenswert, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, welche UV-Strahlen in einem Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm absorbieren können, d. h. auch UV-B-Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen 280 und 320 nm, die bei der Bildung eines Sonnenerythems eine entscheidende Rolle spielen, wie auch UV-A-Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen 320 und 400 nm, welche die Haut bräunen aber auch altern lassen, die Auslösung einer erythematösen Reaktion begünstigen oder diese Reaktion bei bestimmten Menschen vergrößern oder sogar phototoxische oder photoallergische Reaktionen auslösen können.

Die heute üblichen Sonnenschutzfilter in der Kosmetik werden in UVA- bzw. UVB-Filter unterteilt. Während es im UVB-Bereich (280—320 nm) mit Substanzen wie Eusolex® 6300 oder Eusolex® 232 gute Filter gibt, sind die im UVA-Bereich (320—400 nm) verwendeten problembehaftet: Dibenzoylmethane wie Parsolo® 1789 oder Eusolex® 8020 sind bei UV-Bestrahlung nicht unbegrenzt stabil, was zum einen die Filtereffektivität mit der Zeit herabsetzt und zum anderen Photosensibilisierungen der Haut in vereinzelten Fällen begünstigen kann. Die ebenfalls als UVA-Filter verwendeten Benzophenone sind in den in der Kosmetik verwandten Ölen nur begrenzt löslich, und sie weisen eine relativ geringe Absorption auf.

In der deutschen Patentanmeldung DE 37 31 831 wird die Verwendung von Tetrahydroxyethylrutin und von Morphinorutin als wasserlösliche Lichtschutzfilter beschrieben. Die JP 60 208 908 beansprucht die Verwendung von Rutin und/oder Quercetin in Gegenwart weiterer Lichtschutzfiltersubstanzen. Das US-Patent US 46 03 046 betrifft die Verwendung von Tris-(Hydroxyalkyl)-rutosiden als wasserlösliche Lichtschutzfilter.

Die Aufgabe der vorliegenden Patentanmeldung besteht darin neue Lichtschutzsubstanzen in Sonnenschutzmitteln auf Ölbasis aufzuzeigen.

Von K. P. Madhusudan et al, J. Nat. Prod. 48 (2), 319—22, 1985 wurde Tetramethylquercetin in Flavonoiden nachgewiesen.

Es wurde nun gefunden, daß Tetraalkylquercetine hervorragende UVA-Filter-Eigenschaften besitzen. Ihre Löslichkeit in den in der Kosmetik verwendeten Ölen ist gut, so daß Einsatzkonzentrationen auch in komplizierten Formulierungen bis mindestens 10% der Zubereitung möglich sind.

Weiterhin weisen die erfindungsmäßigen Verbindungen eine außerordentliche Photostabilität gegenüber UV-Strahlung auf, die die Stabilität bisher bekannter UV-Filtersubstanzen bei weitem übersteigt.

Falls die Extinktion im UVB-Bereich ein Minimum aufweist, ist dies kein Nachteil, da man problemlos einen UVB-Filter mit in die Formulierung einarbeiten kann.

Weiterhin können die Verbindungen der Formel I auch zur vorbeugenden Behandlung von Entzündungen und Allergien der Haut und zur Verhütung bestimmter Krebsarten verwendet werden.

Außer ihren guten Eigenschaften als Filter zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen durch eine gute thermische und photochemische Stabilität aus.

Ferner bieten diese Verbindungen den Vorteil, nicht toxisch oder reizend und gegenüber der Haut vollkommen unschädlich zu sein.

Sie verteilen sich gleichmäßig in den herkömmlichen kosmetischen Trägern und können insbesondere in Fett-Trägern einen kontinuierlichen Film bilden; sie können auf diese Weise auf die Haut aufgetragen werden, um einen wirksamen Schutzfilm zu bilden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein lichtbeständiges kosmetisches Mittel zum Schutz vor UV-Strahlen der Wellenlänge zwischen 280 und 400 nm, welches mindestens ein Tetraalkylquercetin, in einem kosmetisch annehmbaren Medium auf Ölbasis enthält.

a) Mittel, welches 0,1 bis 20 Gewichtsprozent mindestens eines Tetraalkylquercetins enthält.

b) Mittel, welches mindestens ein Tetraalkylquercetin und mindestens ein anderes Agens, welches UV-Strahlen absorbiert, enthält, insbesondere wobei die weiteren Agenzien UV-B-Filter darstellen, die ausgewählt sind aus Salicylsäureestern, Zimtsäureestern, p-Aminobenzoessäureestern, Benzophenonderivaten, 3-Benzylidenkampfer, 3-(4'-Methylbenzyliden)kampfer, 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl) phenyltrimethylammonium-methylsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)-benzolsulfonsäure, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 3-Benzyliden-2-oxo-10-bornansulfonsäure, Kaffeeöl, und die Metall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren, oder wobei die weiteren Agenzien UV-A-Filter darstellen, die ausgewählt sind aus Dibenzoylmethanderivaten, Benzophenon-Derivaten und Derivaten von Benzol-1,4-[di(3-methyliden-kampfer)],

welche am Methylrest in 10-Stellung des Kampfers sulfonyliert sind, oder wobei die weiteren Agentien anorganische UV-Filter darstellen, die ausgewählt sind aus Titandioxid und, Zinkoxid.

c) Kosmetisches Mittel, welches außerdem mindestens einen kosmetischen Hilfsstoff umfaßt, ausgewählt aus Niedrig-monoalkoholen oder -polyalkoholen, welche 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, mineralischen, tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Fettsäureestern, Fettalkoholen, Emulgatoren, Verdickungsmitteln, hydratisierenden Produkten, lindernden Mitteln, Farbstoffen, Opazifizierungsmitteln, Konservierungsmitteln, Parfümen, Mitteln zur Regulierung des pH-Wertes und Treibmitteln.

d) Kosmetisches Mittel, welches einen pH zwischen 4 und 9, vorzugsweise zwischen 5,5 und 8 aufweist.

e) Kosmetisches Mittel, welches in Form einer Lotion, Emulsion, Pomade, eines Gels oder eines Aerosols vorliegt.

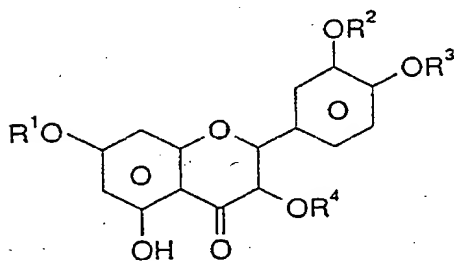
f) Kosmetisches Mittel zur Applikation auf den Haaren, welches in Form eines Shampooierungsmittels, einer Lotion, eines Gels oder einer Emulsion zum Spülen, einer Frisier- oder Behandlungslotion oder eines entsprechenden Gels, einer Lotion oder eines Gels zum Föhnen oder zum Einlegen der Haare, als Haarlack, als Dauerwellmittel, als Mittel zur Entfärbung oder Färbung vorliegt.

g) Mittel, welches außerdem mindestens einen kosmetischen Hilfsstoff enthält, der ausgewählt ist aus oberflächenaktiven Mitteln, Verdickungsmitteln, Polymeren, lindernden Mitteln, Konservierungsmitteln, Schaumstabilisatoren, Elektrolyten, organischen Lösungsmitteln, siliconierten Derivaten, Ölen, Wachsen, Antifettmitteln, Farbstoffen und Pigmenten.

h) Mittel, welches in Form einer gefärbten oder nicht-gefärbten kosmetischen Zubereitung vorliegt, und gegenüber Licht stabilisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarmittel oder ein Schminkprodukt darstellt, welches 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Tetraalkylquercetins enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Schutz der Haut und der Haare gegenüber Sonnenlicht, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Haut oder die Haare eine ausreichende Menge eines kosmetischen Mittels, welches mindestens ein Tetraalkylquercetin gemäß Anspruch 1 enthält, appliziert.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Tetraalkylquercetin der Formel I



wobei R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander C₁-10-Alkyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß Tetramethylquercetin ausgenommen ist.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin die Reste R¹ bis R⁴ gleich sind und C₂-8-Alkyl bedeuten, insbesondere worin diese Reste Ethyl-1-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl oder 2-Ethyl-hexyl bedeuten.

Man erhält die Verbindungen der Formel I z. B. dadurch, daß man Quercetin mit einem Halogenalkan oder einem Dialkylsulfat in Gegenwart einer Base umsetzt.

In der Regel wird die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem polaren, aprotischen Lösungsmittel wie z. B. Dimethylformamid (DMF), N-Methylpyrrolidin (NMP) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) durchgeführt. Vorzugsweise werden 4 bis 10 Mol; insbesondere 6 bis 9 Mol Alkylierungsmittel bezogen auf 1 Mol Quercetin eingesetzt. Bei der Verwendung von Chlor- und Bromalkanen als Alkylierungsmittel erweist sich der Zusatz von unterstöchiometrischen Mengen an Jodiden, vorzugsweise Alkalimetalljodiden, insbesondere Kaliumjodid, als vorteilhaft.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine kosmetische Zubereitung, welche in einem kosmetisch verträglichen Träger eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der obigen Formel I enthält.

Das erfindungsgemäße kosmetische Mittel kann als Mittel zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare oder als Sonnenschutzmittel verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Schutz der Haut und natürlicher oder sensibilisierter Haare von Sonnenstrahlen, wobei auf die Haut oder die Haare eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I aufgetragen wird.

Mit "sensibilisierten Haaren" sind Haare gemeint, welche einer Dauerwellenbehandlung, einem Färbe- oder Entfärbeprozess unterzogen worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine gefärbte oder ungefärbte lichtstabilisierte kosmetische Zubereitung, welche eine wirksame Menge mindestens ein Tetraalkylquercetin der obigen Formel I umfaßt.

Wird das erfindungsgemäße kosmetische Mittel als Mittel zum Schutz menschlicher Epidermis gegen UV-Strahlen verwendet, so liegt es in verschiedenen, für diesen Typ üblicherweise verwendeten Formen vor. So kann es insbesondere in Form ölig oder ölig-alkoholischer Lotionen, Emulsionen, wie als Creme oder als Milch

in Form ölig-alkoholischer, ölig-wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Gele oder als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

Es kann kosmetische Adjuvanzen enthalten, welche in dieser Art von Mittel üblicherweise verwendet werden, wie z. B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzen.

Die Verbindung der Formel I ist in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Mittels zum Schutz menschlicher Epidermis, enthalten.

Man kann als Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder -milch vorliegt und außer der Verbindung der Formel I Fettalkohole, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Fettsäuren, Lanolin, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser umfaßt.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder öligalkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder eines Glycols, wie Propylenglycol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

Das erfindungsgemäße kosmetische Mittel kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder -polyole, wie Ethanol, Propylenglycol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

Gegenstand der Erfindung sind auch kosmetische Sonnenschutzmittel, die mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten und andere UVB- und/oder UVA-Filter umfassen können.

In diesem Fall beträgt die Menge des Filters der Formel I in der Regel zwischen 0,2 und 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,4 und 5,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Sonnenschutzmittels.

Ist ein Mittel als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

Soll das erfindungsgemäße Mittel natürliche oder sensibilisierte Haare vor UV-Strahlen schützen, so kann es als Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen vorliegen, wobei die jeweilige Formulierung vor oder nach dem Shampooieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärben, vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird; oder das Mittel liegt als Lotion oder Gel zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare vor. Dieses Mittel kann außer der erfindungsgemäßen Verbindung verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie grenzflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzen. Das Mittel enthält in der Regel 0,3 bis 5,0 Gew.-% der Verbindung der Formel I.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich auch mit kosmetischen Mitteln, die mindestens eine Verbindung der Formel I als Mittel zum Schutz vor UV-Strahlen und als Antioxidationsmittel enthalten; diese Mittel umfassen Haarprodukte, wie Haarlacke, Wasserwell-Lotionen zum Einlegen der Haare, gegebenenfalls zum Behandeln oder leichteren Frisieren, Shampoos, Färbeshampoos, Haarfärbemittel, Schminkprodukte, wie Nagellack, Cremes und Öle zur Hautbehandlung, Makeup (Fond de teint), Lippenstifte, Hautpflegemittel, wie Badeöle oder -cremes und andere kosmetische Mittel, die im Hinblick auf ihre Komponenten Probleme mit der Lichtstabilität und/oder der Oxidation im Laufe des Lagerns aufwerfen können. Derartige Mittel enthalten in der Regel 0,3 bis 5,0 Gew.-% einer Verbindung der Formel I.

Ferner befaßt sich die Erfindung mit einem Verfahren zum Schutz der kosmetischen Mittel vor UV-Strahlen und Oxidation, wobei diesen Mitteln eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel zugesetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Sonnenfilter von großer Absorptionsbreite in einem Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der Formel I als kosmetische Produkte.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein pharmazeutisches Mittel, welches eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff in einem nicht-toxischen Träger oder Exzipienten enthält.

Das erfindungsgemäße pharmazeutische Mittel kann oral oder topisch verabreicht werden.

Für die orale Verabreichung liegt das pharmazeutische Mittel in Form von Pastillen, Gelatine kapseln, Dragees, als Sirup, Suspension, Lösung, Emulsion etc. vor. Zur topischen Verabreichung liegt es als Salbe, Creme, Pomade, Lösung, Lotion, Gel, Spray, Suspension etc. vor.

Dieses Mittel kann inerte oder pharmakodynamisch aktive Additive enthalten, insbesondere Hydratisierungsmittel, Antibiotika, steroide oder nicht-steroidale antiinflammatorische Mittel, Carotinoide und Mittel gegen Psoriasis.

Dieses Mittel kann auch Geschmacksverbesserungsmittel, Konservierungsmittel, Stabilisatoren, Feuchtigkeitsregulatoren, pH-Regulatoren, Modifikatoren für den osmotischen Druck, Emulgatoren, Lokalanästhetika, Puffer etc. enthalten.

Es kann außerdem in an sich bekannter Weise in Retard-Form oder in einer Form konditioniert sein, in welcher der Wirkstoff rasch freigesetzt wird.

Die nachfolgenden Beispiele sind repräsentativ für die vorliegende Erfindung.

Extinktion werden bei der angegebenen Wellenlänge bei einer Schichtdicke von 1 cm bestimmt.

#### Beispiel 1

2-(3,4-Diethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5-hydroxy-3,7-diethoxy-4H-1-Benzo-pyranon (Tetraethylquercetin)

Zu einem Gemisch aus 40 g Quercetin, 400 ml Dimethylformamid, 4,0 g Kaliumjodid und 200 g Kaliumcarbonat, werden bei 50°C in 1 Stunde 123,3 g Bromethan zugegeben.

Nach zweistündigem Rühren bei 50°C werden 300 ml Wasser hinzugefügt, feste Bestandteile werden abgetrennt, und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus 150 ml Toluol umkristallisiert. Nach Trocknen erhält man 11,6 g des Produkts in Form von gelb-orangen Kristallen.

Die Spektren entsprechen der erwarteten Verbindung UV (i-Propanol, c = 1 mg/100 ml):  $\lambda_{\max} = 354 \text{ nm}$ , E = 0,54.

Analog werden hergestellt:

Tetraalkylquercetin	$\lambda_{\max}$	E	Lösungsmittel
Tetrapropylquercetin	352	0,45	i-Propanol
Tetrabutylquercetin	348	0,32	Heptan
Tetraisobutylquercetin	348	0,38	Heptan
Tetrapentylquercetin	348	0,32	Heptan
Tetrahexylquercetin	348	0,34	Heptan
Tetraheptylquercetin	341	0,28	Heptan
Tetraoctylquercetin	348	0,25	Heptan
Tetra(2-ethylhexyl)quercetin	350	0,30	Heptan

## Beispiel 2

## Sonnenschutzcreme (W/O)

5

A		%
10	Tetraoctylquercetin	(1) 0,20
	Arlacel 581	(2) 6,00
15	Paraffinöl dickflüssig (Art.-Nr. 7160)	(1) 17,50
20	Bienenwachs, gebleicht (Art.-Nr. 11544)	(1) 3,00
	Miglyol 812	(3) 11,50
	Dow Corning 200 (100 cs)	(4) 2,00
25	Tocopherolacetat (Art.-Nr. 500952)	(1) 0,50
30	B Glycerin (Art.-Nr. 4093)	(1) 2,00
	Magnesiumsulfat-Heptahydrat (Art.-Nr. 5882)	(1) 0,70
35	Konservierungsmittel	q.s
	Wasser, demineralisiert	ad 100,00

## Herstellung

40

Phase A auf 75°C; Phase B auf 80°C erhitzen. Phase B langsam in Phase A einrühren. Homogenisieren. Unter Rühren abkühlen.  
Gegebenenfalls bei 40°C parfümieren.

45

## Bezugsquellen:

- (1) E. Merck, Darmstadt
- (2) ICI, Essen
- (3) Hüls Troisdorf AG, Witten
- (4) Dow Corning, Düsseldorf

50

55

60

65

## Beispiel 3

## Sonnenschutzmilch (W10)

A		%	
	Tetraoctylquercetin	(1) 0,20	5
	Abil WE 09	(2) 5,00	10
	Paraffinöl dünnflüssig (Art.-Nr. 7174)	(1) 35,00	15
	Paraffinwachs	3,00	
	Wasser, demineralisiert	ad 100,00	20

## Herstellung

Phase A auf 75°C, Phase B auf 80°C erhitzen. Die Phase B wird langsam in Phase A eingerührt. Homogenisieren. Unter Rühren abkühlen und bei 40°C Phase C zugeben.

## Bezugsquellen:

- (1) E. Merck, Darmstadt  
(2) Th. Goldschmidt, Essen

## Vergleichsbeispiel

Man stellt eine Sonnenschutzmilch gemäß Beispiel 3 her, worin Tetraoctylquercetin ersetzt wird durch Eusolex 8020.

Jeweils 1 mg der so erhaltenen Sonnenschutzmittel wird in 100 ml Heptan gelöst und mit einer UV-Lampe (Vitalux) in einem Abstand von 50 cm unter Kühlung in einer Schichtdicke von 250 µm belichtet und anschließend die Extinktion bestimmt.

Die Ergebnisse dieses Stabilitätstest können Tabelle 1 entnommen werden:

Tabelle 1

Substanz	Extinktion vor Belichtung	Extinktion nach Belichtung	Zersetzung
Vergleichsbeispiel	1,07	0,4	ca. 60 %
Beispiel 3	0,28	0,26	ca. 7 %



## Beispiel 4

Sonnenschutzcreme		%	
5	A	Tetraoctylquercetin	(1) 1,00
		Emulgade 1000 Ni	10,00
	10	Paraffinöl dickflüssig	(1) 2,00
		(Art.-Nr. 7160)	
		Dow Corning 200 (100 cs)	(2) 0,50
15	B	Glycerin	(1) 5,00
		EDTA	(1) 0,10
20		Wasser	ad 100,00

## Herstellung

25 Phase A auf 75°C, Phase B auf 80°C erwärmen. Phase A in Phase B einrühren. Homogenisieren.

## Bezugsquellen:

- (1) E. Merck, Darmstadt  
(2) Dow Corning, Düsseldorf

## Patentansprüche

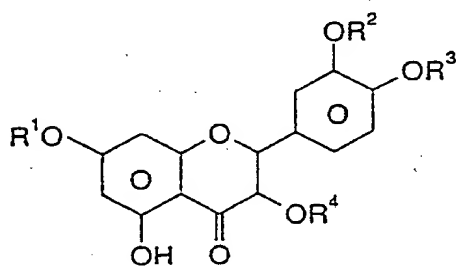
- 35 1. Lichtbeständiges kosmetisches Mittel zum Schutz vor UV-Strahlen der Wellenlänge zwischen 280 und 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Tetraalkylquercetin, in einem kosmetisch annehmbaren Medium auf Ölbasis enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 20 Gewichtsprozent mindestens eines Tetraalkylquercetins enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Tetraalkylquercetin und mindestens ein anderes Agens, welches UV-Strahlen absorbiert, enthält.
- 40 4. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Agenzien UV-B-Filter darstellen, die ausgewählt sind aus Salicylsäureestern, Zimtsäureestern, p-Aminobenzoesäureestern, Benzophenonderivaten, 3-Benzylidenkampfer, 3-(4'-Methylbenzyliden)kampfer, 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)phenyltrimethylammonium-methyl-säure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)-benzolsulfonsäure, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 3-Benzyliden-2-oxo-10-bornansulfonsäure, Kaffeeöl und die Metall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren.
- 45 5. Kosmetische Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Agenzien UV-A-Filter darstellen, die ausgewählt sind aus Dibenzoylmethanderivaten, Benzophenon-Derivaten und Derivaten von Benzol-1,4-[di(3-methyliden-kampfer)], welche am Methylrest in 10-Stellung des Kampfers sulfoniert sind.
6. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Agentien anorganische UV-Filter darstellen, die ausgewählt sind aus Titandioxid und Zinkoxid.
- 50 7. Kosmetisches Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Applikation auf der Haut, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem mindestens einen kosmetischen Hilfsstoff umfaßt, ausgewählt aus Niedrig-monoalkoholen oder -polyalkoholen, welche 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, mineralischen, tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Fettsäureestern, Fettalkoholen, Emulgatoren, Verdickungsmitteln, hydratisierenden Produkten, lindernden Mitteln, Farbstoffen, Opazifizierungsmitteln, Konservierungsmitteln, Parfümen, Mitteln zur Regulierung des pH-Wertes und Treibmitteln.
- 55 8. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH zwischen 4 und 9 i vorzugsweise zwischen 5,5 und 8 aufweist.
9. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer Lotion, Emulsion, Pomade, eines Gels oder eines Aerosols vorliegt.
- 60 10. Kosmetisches Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, zur Applikation auf den Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Shampooierungsmittels, einer Lotion, eines Gels oder einer Emulsion zum Spülen, einer Frisier- oder Behandlungslotion oder eines entsprechenden Gels, einer Lotion oder eines Gels zum Föhnen oder zum Einlegen der Haare, als Haarlack, als Dauerwellmittel, als Mittel zur Entfärbung oder Färbung vorliegt.
- 65 11. Kosmetisches Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem mindestens einen kosmetischen Hilfsstoff enthält, der ausgewählt ist aus oberflächenaktiven Mitteln, Verdickungsmitteln, Polymeren, lindernden Mitteln, Konservierungsmitteln, Schaumstabilisatoren, Elektrolyten, organischen

Lösungsmitteln, siliconierten Derivaten, Ölen, Wachsen, Antifettmitteln, Farbstoffen und Pigmenten.

12. Kosmetisches Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, welche in Form einer gefärbten oder nicht-gefärbten kosmetischen Zubereitung vorliegt, und gegenüber Licht stabilisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarmittel oder ein Schminkprodukt darstellt, welches 9,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Tetraalkylquercetins enthält.

13. Verfahren zum Schutz der Haut und der Haare gegenüber Sonnenlicht, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Haut oder die Haare eine ausreichende Menge eines kosmetischen Mittels, welches mindestens ein Tetraalkylquercetin gemäß Anspruch 1 enthält, appliziert.

14. Tetraalkylquercetin der Formel



wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander C<sub>1</sub>–10-Alkyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß Tetramethylquercetin ausgenommen ist.

- Leerseite -

